


METHOD FOR PURIFYING PHOSPHORIC ACID SOLUTION

Patent Number: JP6100307
Publication date: 1994-04-12
Inventor(s): TANAKA EIKO; others: 02
Applicant(s):: MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent:  JP6100307
Application Number: JP19920252824/19920922
Priority Number(s):
IPC Classification: C01B25/238
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To readily obtain a phosphoric acid solution having ≤ 0.05 ppm arsenic concentration by adding a chelate resin and hydrogen sulfide or a soluble sulfide to a phosphoric acid solution containing impurities such as arsenic and removing formed insoluble sulfides.

CONSTITUTION: A chelate resin is added to a phosphoric acid solution containing arsenic and hydrogen sulfide or a compound (soluble sulfide) to generate hydrogen sulfide under an acidic condition is added to the solution. Promotion and stabilization of sulfide precipitation are eventually carried out by function of catalytic action on formation of sulfide precipitation separately from selectively collecting function of heavy metal ion. The sulfide precipitate, for example, is separated and removed by a vacuum filter, a centrifugal separator, etc., to purify a phosphoric acid solution.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-100307

(43) 公開日 平成6年(1994)4月12日

(51) Int.Cl.⁵
C 0 1 B 25/238

識別記号
Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平4-252824	(71) 出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22) 出願日	平成4年(1992)9月22日	(72) 発明者	田中 英光 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	釜田 秀男 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東圧化学株式会社内
		(72) 発明者	松村 和明 山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三井東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 磷酸液の精製法

(57) 【要約】

【目的】 磷酸液中の砒素分を除去する。

【構成】 不純物を含む磷酸液中にキレート樹脂を添加した後、硫化水素または酸性条件下で硫化水素を供給する可溶性硫化物を加えて硫化物を沈澱させ、該硫化物沈澱を分離除去する。

【効果】 少ない可溶性硫化物の使用量で、磷酸液中の砒素分を0.05ppm以下まで除去することができる。また、可溶性硫化物の使用量が削減可能となるので、後工程である脱硫化水素工程が簡素化できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 燐酸液にキレート樹脂を添加した後、硫化水素または可溶性硫化物を加えて硫化物を沈澱させ、該硫化物沈澱を分離することを特徴とする燐酸液の精製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は不純な燐酸液の精製法に関するものであり、とくに、硫化物沈澱法による砒素除去方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 燐酸の製造方法には公知の通り、乾式法と湿式法がある。湿式燐酸は乾式燐酸に比して安価であるが、一方、燐鉱石中の種々の不純物が可溶化して含まれるため、純度が低く、このため工業用途に必要とされる純度まで精製する多くの方法が提示され、とくに、砒素のような有害不純物の濃度を食品添加用として要求されるレベルまで下げる方法として硫化物沈澱法、溶媒抽出法、イオン交換法等が知られている。

【0003】 しかし溶媒抽出、イオン交換のような方法は工程および装置を複雑にし処理コストが高くなるので一般的ではない。代表的な方法である可溶性硫化物を用いた硫化物沈澱法は簡易な方法であるが、一方、湿式燐酸のような不純な燐酸液を精製しても得られる砒素濃度は0.05重量ppm程度が限界とされ、かつ、砒素濃度0.05重量ppm程度を得るには相当量の可溶性硫化物の添加が必要のため、砒素除去をした処理液中に含有する硫化水素の除害設備の増強化およびコストを高くするという技術的欠点がある。

【0004】 本発明はこの硫化物沈澱法による不純な燐酸液中の砒素の除去方法において、砒素濃度0.05重量ppm以下が容易に得られ、かつ、可溶性硫化物の添加量を低減せうる簡易な方法を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、この課題を解決するために硫化物沈澱法による湿式燐酸のような不純な燐酸液からの砒素除去法について検討し、砒素濃度0.05重量ppm以下の燐酸液が容易に得られ、かつ可溶性硫化物の添加量を低減せうる簡易な方法を見出した。

【0006】 即ち、本発明は不純な燐酸液にキレート樹脂を添加した後、硫化水素または可溶性硫化物を加えて硫化物を沈澱させ、該硫化物沈澱を分離することを特徴とするものである。

【0007】 本発明における不純な燐酸液は燐鉱石の鉱酸分解で得られる湿式燐酸や、湿式燐酸に脱硫酸や脱弗素のようなある種の予備精製を行ったもの、金属表面処理等から副生する副生燐酸等、砒素を単独にあるいは他

の不純物と共に含有する燐酸水溶液を意味する。

【0008】 一方、本発明で使用されるキレート樹脂は、市販のポリスチレン系キレート樹脂が好適に使用でき、例えば、レバチットTP-207、TP-208、TP-214、OC-1026、OC-1060（独、バイエル社製）、ダイヤイオンCR-10、CR-20（三菱化成社製）、アンバーライトIRC-718（米国、ロームアンドハース社製）等の重金属イオンに対して選択吸着性を示すものである。

10 【0009】 キレート樹脂の添加量は、燐酸液中の砒素を含めた不純物の含有量にもよるが、通常燐酸液に対する重量比で約500ppm以上のキレート樹脂が必要であり、好ましくは600ppmから800ppmの範囲で用いるとよい。500ppm未満の添加量では従来の硫化物沈澱法に比し、硫化水素または可溶性硫化物の添加量を少量にして砒素濃度を低下せしめることができるが、砒素濃度0.05重量ppm以下までには至らない。また、キレート樹脂の添加量が800ppmを超えることは砒素濃度0.05重量ppm以下を充分満足させることはもちろんのこと、より効果的な結果を示すが不経済につながるという不都合が生じる。

20 【0010】 又、本発明で用いるキレート樹脂の大きさは特に限定するものではないが、粉碎して用いることがより好ましい。

【0011】 燐酸液にキレート樹脂を添加した後、硫化水素または可溶性硫化物を加えて硫化物を沈澱させる。本発明でいう可溶性硫化物とは、酸性条件下で硫化水素を供給しうるものであり、例えば、硫化ソーダ、水硫化ソーダ、等のものである。

30 【0012】 硫化水素または可溶性硫化物の添加量は燐酸液中の砒素に対し当量以上必要とし、湿式燐酸のように硫黄イオンと反応して不溶性硫化物を生成する砒素以外の不純物が共存する場合は、それらに対する当量を考慮して添加量を定める。

【0013】 本発明による前述のキレート樹脂を添加した燐酸液に対して、硫化水素または可溶性硫化物の添加量を明確に述べることはできないものの、例えば、後述の実施例から明らかな通り従来法に対し大幅な削減をしても脱砒素率の向上が示される。

40 【0014】 次に、キレート樹脂を添加した後、硫化水素または可溶性硫化物との反応で生成する硫化物沈澱は、一般に固液分離で使用される真空濾過機、プレス濾過機または遠心分離機等従来法で用いられるもので容易に分離除去される。

【0015】

【作 用】 本発明によれば、従来技術の硫化物沈澱法によった湿式燐酸等不純な燐酸液中の砒素の除去方法では事実上困難であった砒素濃度0.05重量ppm以下の処理液が容易に得られ、かつ、硫化水素または可溶性硫化物の添加量を低減せうる簡易で有益な方法が達成で

きる。

【0016】その理由は必ずしも明らかではないが、磷酸液に対するキレート樹脂の添加量から見ても重金属イオンの選択捕集機能は極わずかなものであり、この重金属イオンの選択捕集機能とは別に磷酸液と硫化水素または可溶性硫化物との反応における硫化物沈澱の生成に対し、ある種の触媒作用の働きが考えられ結果的に硫化物沈澱の促進および安定化につながる事が推測される。

【0017】

【実施例】以下に実施例で本発明を詳細に説明する。10
尚、以下において濃度はすべて重量基準である。

【0018】実施例1

P₂O₅濃度が56.5%で、As15ppmを含む温度40℃の湿式磷酸500gにキレート樹脂としてレバチットTP-214（独、バイエル社製）の粉碎品を磷酸液に対する重量比で500ppm添加した後、この磷酸液の入った500mlポリ製容器内に濃度25%の水*

*硫化ソーダ水溶液1.0gを入れた10ml容器を貼付し、密栓の後5分間の振盪による反応を行い速やかに真空濾過器で濾過をしたところP₂O₅濃度が56.0%、As0.03ppmの濾液を得た。

【0019】比較例1～6

実施例1においてキレート樹脂を添加することなしに、水硫化ソーダの添加量を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にした。それぞれの濃度25%の水硫化ソーダ水溶液の添加量、濾液のP₂O₅濃度とAs濃度の結果を表1に示す。この結果からキレート樹脂の添加がなければ、得られる砒素濃度は0.05ppmが限界であり、更に、水硫化ソーダの添加量を増加させても、砒素濃度0.05ppm以下にすることは困難なことが示される。

【0020】

【表1】

比較例	濃度25%水硫化ソーダ水溶液の添加量 (g)	濾液中のP ₂ O ₅ 濃度 (%)	濾液中のAs濃度 (ppm)
1	1.0	56.4	0.35
2	2.0	56.2	0.12
3	3.0	56.1	0.07
4	4.0	56.0	0.06
5	6.0	55.8	0.05
6	8.0	55.5	0.05

【0021】比較例7

レバチットTP-214を添加した後、水硫化ソーダ水溶液を加えることなしに5分間の振盪をした以外は実施例1と全く同様にした。その結果、濾液はP₂O₅濃度が56.4%、As15ppmであり、砒素の除去がなされていないものであった。

【0022】実施例2～6

キレート樹脂の添加量を表2のように変更した以外は実施例1と全く同様に実施した。結果を表2に示す（キレート樹脂の添加量は磷酸液に対する重量比で表す）。

【0023】

【表2】

実施例	キレート樹脂の添加量 (ppm)	濾液中のAs濃度 (ppm)
2	200	0.06
3	400	0.05
4	600	0.03
5	800	0.02
6	1000	0.02

【0024】実施例7～11

*のであった。

表3に掲げるキレート樹脂を使用する以外は、実施例1

【0025】

と全く同様の操作を行った。結果を表3に示す。濾液中

【表3】

の砒素濃度は全て0.05重量ppm以下を満足するも*

実施例	キレート樹脂の使用銘柄	濾液中のAs濃度 (ppm)
7	レバチットTP-207 (バイエル社製)	0.04
8	レバチットTP-208 (バイエル社製)	0.04
9	レバチットOC-1060 (バイエル社製)	0.03
10	ダイヤイオンCR-10 (三菱化成社製)	0.04
11	ダイヤイオンCR-20 (三菱化成社製)	0.04

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、湿式燐酸等不純な燐酸液の可溶性硫化物を用いた硫化物沈澱法による砒素除去において、従来技術では達成されなかった砒素濃度0.05重量ppm以下の燐酸が容易に得られる有利な方法が達成される。

【0027】即ち、不純な燐酸液の可溶性硫化物のみの添加による硫化物沈澱法の比較例1～6は、可溶性硫化物の添加量の増加を行っても得られる燐酸中の砒素濃度は0.05重量ppm以下の確保が出来ない。また比

40

較例7において硫化物沈澱法の利用なくしてはキレート樹脂の添加だけでは、その添加量が燐酸液に対する重量比で500ppmとした場合、砒素の除去が全くなされない。これに対し、本発明による実施例より砒素濃度0.05重量ppm以下の処理液が容易に得られる硫化物沈澱法であることが明らかであり、また従来の硫化物沈澱法に比して可溶性硫化物の添加量を減少せしめられることにより、砒素除去処理液中の脱硫化水素工程の簡素化およびコストの低減にもつながるため、本発明の意義は大きく極めて有益な発明である。